



## AUSLEGESCHRIFT

1234 234

Deutsche R.R. 1234

Nummer: 1234 234  
 Aktenzeichen: N 9524 IV c/123  
 Anmeldetag: 27. September 1954  
 Auslegotag: 16. Februar 1967

Bekannt ist ein Verfahren zur Herstellung einer zum Auftragen auf Punkt geeigneten Farbe; um eine bessere Vermischung der Pigmente und Träger und demzufolge eine größere Intensität und Homogenität der Farbe zu erlangen, sollen hiernach die Pigmente und Träger in Wasser unter Zusatz eines wasserlöslichen Salzes eines Esters von Phosphorsäure vermischt werden; nach Trocknung dieser Dispersion kann der Rückstand in einem Öl dispergiert werden.

Wie bekannt (Verweij und Overbeek, Elsevier Publishing Company Inc., 1948, S. 13 bis 18), bereitet eine homogene Verteilung von Pulverteilchen in einer organischen Flüssigkeit Schwierigkeiten, da die Pulverteilchen mehr oder weniger aggregieren. Das Entstehen von Aggregaten von in Flüssigkeit suspendierten Teilchen hat zur Folge, daß die Niederschlagsgeschwindigkeit groß ist und ein voluminöser Bodensatz entsteht, der häufig eine einer plastischen Masse entsprechende Viskosität hat.

Werden aber keine Aggregate gebildet, so ist die Niederschlagsgeschwindigkeit der suspendierten Teilchen gering. Es entsteht dann ein wenig voluminöser Bodensatz, der die »dilatancy«-Erscheinung aufweist, worunter hier verstanden wird, daß bei einer langsamten Formänderung der Bodensatz sich wie eine etwas viskose Flüssigkeit verhält, während bei einer schnellen Formänderung der Bodensatz die Fließeigenschaften einer zähen Masse annimmt. Es ist also anzustreben, diese Neigung zur Bildung von Aggregaten zu unterdrücken, so daß man die Eigenschaften einer Suspension in organischen Flüssigkeiten und des aus dieser entstandenen Bodensatzes in den obenerwähnten Hinsichten ändern kann. Dieses Ziel läßt sich erreichen, wenn als Dispersermittel für pulverförmige Stoffe in organischen Verbindungen saure Phosphorverbindungen verwendet werden, in denen mindestens ein Phosphoratom wenigstens eine Hydroxygruppe und wenigstens einen Alkyl-, Aryl- oder Aralkyl-, Alkoxy- oder Araalkoxyrest trägt und die übrigbleibenden Valenzen von Wasserstoff oder Sauerstoff gesättigt sein können.

Geeignete Phosphorsäurederivate sind die mono- und diorthophosphorsäuren Ester, wie die Ester von Orthophosphorsäure und Butanol-1, Butanol-2, Isobutanol-1, n-Pentanol-1, 2-Hexanol-1, 2-Athyhexanol-1, Dekanol-1, Phenol, Kresol (o-, m- und p.), Xylenol und Kardanol.

Andere geeignete Phosphorverbindungen sind die eine oder zwei Kohlenwasserstoffgruppen tragenden Phosphonsäuren, z. B. Mono- und Dihexanphosphon-

Verwendung von sauren organischen Phosphorverbindungen als Dispersermittel für pulverförmige Stoffe

Anmelder:  
N. V. Philips' Glühlampenfabriken,  
Eindhoven (Niederlande)

Vertreter:  
Dipl.-Ing. H. Zoepke, Patentanwalt,  
Münchea 5, Erhardtstr. 11

Als Erfinder benannt:  
Sjerp Onne Troelstra,  
Jan Anton Willem van Laar,  
Emmasingel, Eindhoven (Niederlande)

Beanspruchte Priorität:  
Niederlande vom 29. September 1953 (161 681)

säure, Mono- und Distyrolphosphorsäure und Di-benzylphosphorsäure.

Wenn die flüssige Phase im wesentlichen aus Stoffen mit einem vorwiegend aromatischen Charakter besteht, so werden vorzugsweise diejenigen Phosphorsäurederivate angewendet, deren organischer Rest einen vorwiegend aromatischen Charakter hat. So eignet sich die Mono- und Di-Phenol-, Kresol- und Kylenoester von Orthophosphorsäure besonders zum Verteilen von Pulvern in Benzol, Toluol und Xylo. In kleinere Mengen solcher Phosphorsäurederivate das Aggregaten der Teilchen in höherem Maße verhindern als entsprechende Mengen solcher Phosphorsäurederivate, deren organischer Rest einen vorwiegend aliphatischen Charakter hat. Letztere Verbindungen dagegen sind vorzuziehen, wenn die flüssige Phase im wesentlichen oder völlig aus Verbindungen mit einem vorwiegend aliphatischen Charakter bestehen, wie Benzin, Paraffinöl, Methyläthylketon. Die Phosphorsäurederivate, deren organischer Rest aus Methyi- und Äthylgruppen besteht, haben gewöhnlich einen geringeren Effekt, und man verwendet daher vorzugsweise Phosphorsäurederivate, bei denen ein an einem Phosphoratom gebundener organischer Rest wenigstens 4 Kohlenstoffatome enthält.

Die erfahrungsgemäß verwendeten Phosphorverbindungen werden in Mengen von 1 bis 10 mg je Gramm des zu verteilenden Puvers angewendet. Wird diese Menge vergrößert, so entsteht im allgemeinen eine weiter abnehmende Neigung zum Bilden von Aggregaten. Ein Zusatz von 5 bis 25 mg je Gramm des zu verteilenden Puvers ergibt in den meisten Fällen die günstigste Wirkung.

Die günstigsten Ergebnisse werden erreicht, wenn Pulver mit saurebindenden Eigenschaften verteilt werden sollen, wie viele Metallpulver, Pulver von basischen Oxyden, Sulfiden und von Salzen einer starken Base und einer schwachen Säure.

Solche Pulver reagieren wahrscheinlich an der Oberfläche der Pulverteilchen mit den zu verwendenden Phosphorverbindungen, so daß diese mit einer fest gebundenen Schicht der verwendeten Phosphorverbindung überdeckt werden.

Es wurde festgestellt, daß bei Anwendung von saurebindenden Pulvern die Phosphorverbindungen mit mehr als einer sauren Funktion gewöhnlich eine bessere Auswirkung haben, so daß diese bevorzugt verwendet werden.

Derartige Dispersionen eignen sich besonders bei der Herstellung von Farbsuspensionen, da hierdurch die Mahlbearbeitung zum Verteilen von Farbpigmenten in einer organischen Flüssigkeit häufig wesentlich abgekürzt werden kann und eine Farbe mit einer geringeren Neigung der Pigmentteilchen zum Senken entsteht.

Vorzugsweise wird die gewählte Phosphorverbindung in der flüssigen Phase in Lösung gebracht. Jedoch kann man auch die Pulver mit einer Phosphorverbindung behandeln und darauf in einer organischen Flüssigkeit verteilen. Die Phosphorverbindungen eignen sich besonders beim Verteilen von magnetischen Puvern in einer organischen Flüssigkeit, da solche Pulver verstärkt Aggregate bilden.

Wohl ist ein Zusatz von Phosphorsäure zu pigmentierten Lacken bekannt, um ein hartes Absetzen der Pigmente im Lack zu verhindern. Zur Verhinderung von Aggregatbildung hat sich jedoch die Phosphorsäure ebenso wie Phosphoniumverbindungen in vielen Fällen als unwirksam erwiesen.

#### Beispiel 1

In einer Kugelmühle wird 100 g pulverförmiges Eisenoxyd ( $Fe_2O_3$ ) in 11 Benzol gemahlen. Nach 10stündigem Mahlen ergibt sich, daß die Suspension sich noch innerhalb weniger Minuten völlig zu einer voluminösen festsoliden Masse niederschlägt. Wird dann noch 1 g Monokardanyiphosphorsäure der Formel



zugesetzt und zwei weitere Stunden gemahlen, so ist eine Suspension entstanden, die erst nach einigen Stunden völlig zu einem kompakten Bodensatz niedergeschlagen ist.

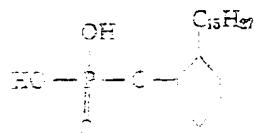
#### Beispiel 2

Eine Suspension von 100 g feinem  $Fe_2Ce$ -Puver in 11 Methyläthylketon ist nach einigen Stunden völlig niedergeschlagen. Wird in der Flüssigkeit 1 g

eines Gemisches von Mono- und Dibucylophosphorsäure in Lösung gebracht und das Pulver von neuem suspendiert, so ist die Suspension nach Verlauf eines Monats noch nicht völlig niedergeschlagen. Der kompakte Bodensatz läßt sich aber durch Schütteln gleichmäßig über die Flüssigkeit verteilen.

#### Beispiel 3

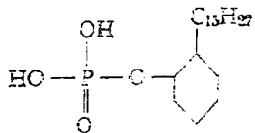
50 g eines verhältnismäßig grobkörnigen Titan-dioxydpulvers wird in 500 ccm Benzol suspendiert in dem 1 g Monokardanyiphosphorsäure der Formel



in Lösung gebracht ist. Nach 12 Stunden ist die Suspension noch nicht zur Hälfte niedergeschlagen.

#### Beispiel 4

100 g  $Ce_2O_3$ -Puver wird in 11 Methyläthylketon suspendiert, in dem 1 g Monokardanyiphosphorsäure der Formel



in Lösung gebracht ist. Erst nach Verlauf einer Woche hat sich ein deutlich sichtbarer Bodensatz gebildet.

Nach 2 Wochen aber war das Pulver noch nicht völlig niedergeschlagen.

#### Beispiel 5

100 g  $Cr_2O_3$ -Pulver wird mit 10 g Polyvinylchlorid und 50 ccm Amylacetat-Aceton (1 : 1) gemahlen. Der entstandene Lack ist thixotropisch und ergibt eine unregelmäßige Bedeckung auf der Innenwand der Flasche, in der der Lack geschüttet wird. Ein Zusatz von 1 g Dikresyiphosphorsäure bewirkt aber eine völlige Beseitigung der Thixotropie, und nach dem Schütteln ergibt sich, daß das Pigment gleichmäßig durch die Flüssigkeit verteilt ist.

#### Beispiel 6

30 g magnetisches  $Fe_2Ce$ -Puver wird in 20 g Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymer in einem Gemisch von 40 ccm Aceton und 80 ccm Benzol in Lösung gebracht. Es entsteht eine dicke isotrope Masse. Mischt man diese Masse mit 1 g Dikresyiphosphorsäure, so wird die Masse leicht flüssig und kann bequem in einer gleichmäßig starken Schicht auf einen Träger aufgebracht werden.

#### Patentanspruch:

Verwendung von sauren organischen Phosphorverbindungen, in denen ein Phosphoratom wenigstens eine Hydroxygruppe und wenigstens einen Alky-, Aryl-, Aralkyl-, Alkoxyaroyl- oder Aralkoxyrest trägt und übrigbleibende Valenzen mit Wasserstoff oder Sauerstoff abgesättigt sind, als Dispergiermittel für pulverförmige Stoffe in organischen Flüssigkeiten in Mengen von 5 bis 25 mg je Gramm des zu verteilenden Puvers.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Patentschriften Nr. 740 054, 619 919  
696 317;  
deutsche Auslegeschrift D 145097V o/21 g (bekannt-  
gemacht am 12. 7. 1956);  
USA-Patentschriften Nr. 2 219 395, 2 224 395;

französische Patentschrift Nr. 852 322;  
österreichische Patentschrift Nr. 174 510;  
Chemical Industries, Oktober 1940, Lj 4, S. 518;  
Chemisches Centralblatt 1940, II, 3, 562;  
Schwarzs Paraffy, Surface Active Agents,  
1949, S. 48<sup>1</sup> und 144.

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

Int. Cl. E 04 F

GERMAN (BUNDES) PATENT OFFICE

German Cl. 12 c

Laid-open patent application Number: 1 234 234

Serial No.: N 9524 Inv. 12s

1 234 234

Date of application: September 27, 1954

Date laid open: February 16, 1967

Use of acidic organic phosphorus compounds as dispersing agents for powders

Applicant:

N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Netherlands)

Attorney:

Dipl.-Ing. H. Zoepka, Patent Attorney,  
Munich 5, Erhardstr. 11

Named as inventors:

Sjerp Onne Troelstra  
Jan Anton Willem van Laar  
Emmasingel, Eindhoven (Netherlands)

Priority claimed:

Netherlands, of September 29, 1953 (181 681)

A process for making a paint for application to plaster is known. According to that method, the pigments and carrier are mixed in water with an added water-soluble salt of an ester of phosphoric acid to achieve better mixing of the pigments and carrier, and thus greater intensity and homogeneity of the paint. After this dispersion is dried, the residue can be dispersed in an oil.

As is known (Verweij and Overbeek, Elsevier Publishing Company Inc., 1948, pages 13 to 18), it is difficult to make a homogeneous distribution of powder particles in an organic liquid because the powder particles aggregate to a greater or lesser extent. The occurrence of aggregates of particles suspended in liquid makes the sedimentation rate high, resulting in a voluminous sediment which is often as viscous as a plastic paste.

If no aggregates are formed, though, then the sedimentation rate of the suspended particles is low. That gives a less voluminous sediment which exhibits the "dilatancy" phenomenon. That term is understood to mean that if the shape of the sediment changes slowly it behaves like a rather viscous liquid. However, if the shape is changed rapidly, the sediment takes on the flow properties of a tenacious paste. Therefore, one must attempt to suppress this tendency to form aggregates so that one can alter the properties of a suspension in organic liquids, and of the sediment resulting from it, in the respects mentioned above. That objective can be attained if acidic organic phosphorus compounds are used as the dispersing agents for powders in organic compounds. In these acidic organic phosphorus compounds, according to the invention, a phosphorus atom carries at least one hydroxyl group and at least one alkyl, aryl or aralkyl, alkoxy, aryloxy, or aralkoxy group, and the other valences can be satisfied by hydrogen or oxygen.

The mono- and di-orthophosphoric acid esters are suitable phosphoric acid derivatives. Examples include the esters of orthophosphoric acid with 1-butanol, 2-butanol, 1-isobutanol, 1-n-pentanol, 1-n-hexanol, 2-ethyl-1-hexanol, 1-decanol, phenol, cresol (o-, m-, and p-), xylenol and Cardanol.

The phosphonic acids bearing one or two hydrocarbon groups, such as mono- and di-hexanephosphonic [sic, presumably -hexylphosphonic acid] acid, mono- and di-styryl phosphonic acid, and di-benzylphosphonic acid.

If the liquid phase consists essentially of substances with predominantly aromatic character, it is preferable to use those phosphoric acid derivatives in which the organic group is of predominantly aromatic character. For instance, the mono and di-phenyl, cresyl, and xylenyl esters of orthophosphoric acid are particularly suitable for dispersing particles in benzene, toluene, and xylylene, because smaller quantities of such phosphoric acid derivatives stabilize the particles against aggregation more effectively than equivalent quantities of those phosphoric acid derivatives in which the organic group has a predominantly aliphatic character. The latter compounds, on the other hand, are preferred if the liquid phase consists essentially or completely of compounds with predominantly aliphatic character, such as petroleum ether, paraffin oil, or methyl ethyl ketone. The phosphoric acid derivatives in which the organic groups are methyl or ethyl

usually have less effect, and one uses preferably phosphoric acid derivatives in which an organic group bound to a phosphorus atom contains at least 4 carbon atoms.

The phosphorus compounds used according to the invention are used in proportions of 2 to 10 mg per gram of the powder to be dispersed. If the proportion is increased, that generally results in a further decrease of the tendency toward aggregation. In most cases, adding 5 to 25 mg per gram of the powder to be dispersed gives the best effect.

The best results are achieved in dispersing powders with acid-binding properties, such as many metal powders, powders of basic oxides, sulfides, and salts of a strong base and a weak acid.

Such powders probably react with the phosphorus compounds used at the surface of the powder particles, so that they are covered with a firmly bound layer of the phosphorus compound used.

It has been determined that when acid-binding powders are used, the phosphorus compounds with more than one acidic function usually have a better effect, so that those are used preferably.

Such dispersions are particularly suitable for making paint suspensions, because they can often significantly shorten the milling process to distribute the paint pigments in an organic liquid. The process produces a paint in which there is less tendency for the pigment particles to settle.

The selected phosphorus compound is preferably dissolved in the liquid phase; but one can also treat the powder with a phosphorus compound and then distribute in an organic liquid. The phosphorus compounds are particularly suitable for distributing magnetic powders in an organic liquid, because such powders have a strong tendency to aggregate.

Addition of phosphoric acid to pigmented paints to prevent a hard sediment of the pigment in the paint is certainly known. But phosphoric acid and phosphonium compounds have proven to be ineffective in many cases.

#### Example 1

1.6 g powdered iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) is milled in 1 liter of benzene in a ball mill. After milling for 1 hour, the suspension settles completely within a few minutes. The sediment is a voluminous flocculent mass. Then 1.1 g monostyrylphosphonic acid having the formula

[insert formula]

is added and the mixture is milled for 2 more hours, the resulting suspension sediment turns completely into a compact sediment only after several hours.

#### Example 2

A suspension of 100 g fine  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  powder in 1 liter of methyl ethyl ketone had settled completely after several hours. If 1 gram of a mixture of mono- and di-butyl-orthophosphoric acid is added to the solution and the powder is resuspended, the suspension does not settle completely after a month. The compact sediment can be distributed evenly through the liquid by shaking.

#### Example 3

50 g of a relatively coarse titanium dioxide powder is suspended in  $500 \text{ cm}^3$  benzene containing 1 g monocardanyl phosphoric acid of the formula

[insert formula]

Less than half the suspension has settled after 12 hours.

#### Example 4

100 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  is suspended in 1 liter methyl ethyl ketone in which 1 g monocardanyl phosphoric acid of the formula

[insert formula]

has been dissolved. A distinctly visible sediment forms only after a week, even after 2 weeks the powder had not entirely sedimented.

#### Example 5

100 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  powder is milled with 10 g polyvinyl chloride and 50  $\text{cm}^3$  amyl acetate:acetone (1:1). The resulting paint is thixotropic and covers the inside of the bottle in which the paint is shaken irregularly. But addition of 1 g dicesyl phosphoric acid completely eliminates the thixotropy, and after shaking it is found that the pigment is evenly distributed through the liquid.

#### Example 6

30 g magnetic  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powder is dissolved in 20 g vinyl chloride - vinyl acetate copolymer in a mixture of 40  $\text{cm}^3$  acetone and 80  $\text{cm}^3$  benzene. A thick clayey mass is produced. If this mass is mixed with 1 g dicesyl orthophosphoric acid, the mass becomes quite liquid and can be applied to a base in a layer of even thickness.

#### Patent Claim:

Use of acidic organic phosphorus compounds in which a phosphorus atom carries at least one hydroxyl group and at least one alkyl, aryl, aralkyl, alkoxyaryloxy or aralkoxy group and the remaining valences are saturated with hydrogen or oxygen as a dispersing agent for powdery materials in organic liquids in proportions of 5 to 25 mg per gram of the powder to be dispersed.

#### Publications considered:

- German Patents 740 054, 619 019, and 696 317.
- German Laid-Open Patent D 14509 IV c22g (published on July 12, 1956).
- US Patents 2,219,395 and 2,224,695.
- French Patent No. 852 323.
- Austrian Patent No. 174 610.
- Chemical Industries, October 1942, p. 4, page 518
- Chemisches Zentralblatt (1946) II, page 562.
- Schwarz und Fertig, Surface Active Agents, 1949, pages 467 and 468.